

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-138789

(43)Date of publication of application : 10.06.1988

(51)Int.Cl.

H01L 35/16

C22F 1/16

(21)Application number : 61-284275

(71)Applicant : KOMATSU LTD

(22)Date of filing : 01.12.1986

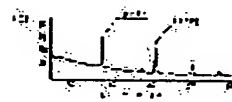
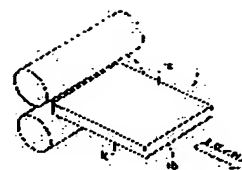
(72)Inventor : OKUMURA TAKUJI

## (54) MANUFACTURE OF THERMOELECTRIC MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To mass-produce a thermoelectric material having a high performance index at low cost by a method wherein a plastic deformation is given so that its orientation property has a crystalline orientation having a superior performance index.

CONSTITUTION:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  pulverized in -325 mesh is molded into a C.I.P and thereafter, the C.I.P is sintered at  $400^\circ\text{C} \times 1\text{H}$  and is further heated to  $500^\circ\text{C}$  and a hot rolling is performed to obtain a cube 1. When the X-ray diffraction of each surface after the rolling, that is, the respective X-ray diffractions of a plane 1a, end surfaces 1b and side surfaces 1c are measured, (006) and (0015) appear on the plane 1a and (110) becomes stronger on the end surfaces 1b and the side surfaces 1c. Accordingly, an orientation, with which a ' $\perp$ ' direction coincides in a pushing-out direction, is through to be generated by rolling. Thereby, if a current is passed through in parallel to the plane 1a to a thermoelectric material, there is the same effect as that at a time when a current is passed through in the single crystal ' $\perp$ ' direction and a high Z can be obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-138789

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

H 01 L 35/16  
C 22 F 1/16

識別記号

庁内整理番号

7131-5F  
A-6793-4K

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 熱電材料の製造方法

⑯ 特 願 昭61-284275

⑰ 出 願 昭61(1986)12月1日

⑱ 発 明 者 奥 村 卓 司 神奈川県平塚市万田18  
⑲ 出 願 人 株式会社小松製作所 東京都港区赤坂2丁目3番6号  
⑳ 代 理 人 弁理士 米原 正章 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

熱電材料の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 菱面体構造を用いる熱電材料の製造方法において、性能指数の優れた結晶方位に配向性を持つように塑性変形を与える工程を少なくとも一つ含むことを特徴とする熱電材料の製造方法。
- (2) 圧延工程を含むことを特徴とする上記特許請求の範囲第1項記載の熱電材料の製造方法。
- (3) 押出し工程を含むことを特徴とする上記特許請求の範囲第1項記載の熱電材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ペルテエ効果を利用する電子冷却用モジュールの脚部材料あるいは、ゼーベック効果を利用する発電用モジュールの脚部材料等の熱電材料の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

上記熱電材料としては菱面体構造のものがあ

り、これは  $Bi \cdot Te$  系、 $Bi \cdot Sb$  系などが広く知られている。これらの系は一般に性能指数  $Z$  (この  $Z$  は熱電材料の性能を示す数値で  $Z \equiv \alpha^2 \cdot \rho / K$ 、ただし  $\alpha$  : ゼーベック定数、 $\rho$  : 電気伝導度、 $K$  : 熱伝導度) が結晶方向によつて違うことが知られている(例えば、秋山、小野寺、他、*National Technical Report* 第9巻第1号)

第5図に  $Bi \cdot Te$  系の原子配列を示す。この図において、*trigonal* 方向(以下これを " $\nearrow tri$ " 方向と記す)とこの " $\nearrow tri$ " 方向と垂直方向(以下これを " $\perp tri$ " 方向と記す)では結晶の結合形態が異なるため、" $\nearrow tri$ " 方向の  $Z$  と、" $\perp tri$ " 方向の  $Z$  に差があると説明されている。なお第5図において、六方晶系の単位格子中に示された点線は菱面晶系の単位格子に相対する。黒丸が  $Te$ 、白丸が  $Bi$  を表わす。

上記材料はブリッジマン法や、ゾーンメルト法により単結晶あるいは結晶方向の揃った一方向凝固組織の結晶に製造されている。

またその  $Z$  は、 $Bi \cdot Te$  系では " $\perp tri$ " 方向の方

が優れており、 $Bi \cdot Sb$  系では " $\nearrow tri$ " の方が優れている。

(発明が解決しようとする問題点)

上記従来の技術で示したブリッジマン法や、ゾーンメルト法は、生産性が悪く、分留りも低いため、コストが高くなり、用途が限定されるという問題があつた。

またコスト高の問題を解決するため粉末冶金の手法で代替しようという試みがなされたが、粉末冶金では " $\nearrow tri$ " 方向と " $\perp tri$ " 方向がランダムな多結晶体となるため、 $Z$  はブリッジマン法やゾーンメルティング法で作製された結晶より小さいという問題があつた。

(問題点を解決するための手段)

本発明は上記のことにかんがみなされたもので、高い性能指数を有する熱電材料を安価に量産できるようにした熱電材料の製造方法を提供しようとするもので、菱面体構造を有する熱電材料の製造方法において、性能指数の優れた結晶方位に配向性を持つように塑性変形を与える

$2b$  の  $X$  線回折を測定したところ、側面  $2c$  では第4図(外)に示すようになった。

比較例1

第5図で示す  $Bi_2Te_3$  の単結晶の最密面3の  $X$  線回折 ( $Cu$  ターゲット  $K\alpha_1$  線) を測定したところ第6図に示すようになった。

比較例2

$-325$  メッシュに粉碎した  $Bi_2Te_3$  を  $C.I.P$  成形後  $400^\circ C \times 1H$  で焼結した。焼結体を第7図に示すように、 $2cm$  角の立方体4となるように無歪切断し、これの平面  $4a$ 、端面  $4b$ 、側面  $4c$  のそれぞれの  $X$  線回折を測定したところ、平面  $4a$  では第8図(外)に、端面  $4b$  では第8図(内)に、側面  $4c$  では第8図(外)に示すような結果となつた。

上記実施例及び比較例において、比較例1の実験結果を示す第6図では横軸に回折角  $2\theta$ 、縦軸に  $X$  線回折強度を示したものである。 $Cu$  ターゲットによる  $K\alpha_1$  を用いた時の回折角と面間隔の関係は既知であるので、各ピークの面間

隔を少なくとも1つ含む製造方法とした。

(作 用)

塑性変形により塑性変形方向に " $\perp tri$ " 方向が一致する配向が生じる。

(実施例)

本発明の実施例を以下に説明する。

実施例1

$-325$  メッシュに粉碎した  $Bi_2Te_3$  を  $C.I.P$  (コールドアインスタティックプレス) 成形後、 $400^\circ C \times 1H$  で焼結した。さらに  $500^\circ C$  に加熱し熱間圧延を行ない第1図に示すような立方体1を得た。圧延後の各面、すなわち、平面  $1a$ 、端面  $1b$ 、側面  $1c$  のそれぞれの  $X$  線回折を測定したところ、平面  $1a$  では第2図(外)に、端面  $1b$  では第2図(内)に、側面  $1c$  では第2図(外)に示すような結果となつた。

実施例2

実施例1に示した圧延工程のかわりに、押出し加工を行ない第3図に示すような円柱体2を得た。押出し成形後円柱体2の側面  $2a$  と端面

隔を求め、更に別表に示す  $Bi_2Te_3$  の  $ASTM$  カードの数値により各ピークの面指数を求めた結果もカッコ内に付記されている。この比較例1では単結晶の最密面3を測定しているので、回折結果には面指数  $(006)$ 、 $(0015)$  といった最密面からの反射しか記録されていない。

比較例2の実験結果では別表の  $ASTM$  カードに示されている回折強度が強い面の反射  $(015)$ 、 $(1010)$ 、 $(110)$ 、 $(205)$  等が記録されている。

これは測定面には特に特定の面が存在しない状態であることを示しており、測定した各3面とも同様な結果であるから、製作された焼結体は第9図に示すように、極めてランダムな結晶配向をもつ多結晶体であると結論づけられる。

実施例1に示すように圧延を行なうと、平面  $1a$  には  $(006)$ 、 $(0015)$  があらわれ、端面  $1b$  と側面  $1c$  には  $(110)$  が強くなっている。第10図は  $(006)$ 、 $(0015)$ 、 $(110)$  の面を示す。

従つて圧延することにより、押出し方向に " $\perp tri$ " 方向が一致する配向が第11図に示

すように生じていると思われる。

熱電材料としては平面1。に平行に通電すれば単結晶の“ $\perp$  tri”方向に通電したときと同様の効果があり、高いZが得られる。

実施例2でも同様に押出し方向に“ $\perp$  tri”方向が一致する配向性が生じている(第12図)。熱電材料としては押出方向と平行に通電すれば高いZが得られる。

圧延、押出しプロセス以外でも一軸方向に塑性変形を与えれば同様の効果が得られる。また他の菱面体構造をもつ熱電材料( $BiSb$ 等)でも効果がある。

表 別

d	1/12	3.22	2.38	2.19	10.16	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Bismuth Telluride	* (Tellurobismuthite)			
								d	d	d	d
Ref. Cade, J. L. 40p Filter M. Dio.								1.4756	1.4756	1.4756	1.4756
Cut-off 1/1, Diffractionmeter								1.4513	1.4513	1.4513	1.4513
Ref. Mech. Bur. Sids. (U.S.) Mon. 25, Sec. 3 16 (1964)								1.4140	1.4140	1.4140	1.4140
Sys. Transposed								1.3970	1.3970	1.3970	1.3970
a. 4.3852 h								1.3449	1.3449	1.3449	1.3449
a. 30.483 d								1.3404	1.3404	1.3404	1.3404
a. $\beta$								1.2986	1.2986	1.2986	1.2986
Ref. Ibid.								1.2660	1.2660	1.2660	1.2660
< a								1.2514	1.2514	1.2514	1.2514
2 y D mp								1.2242	1.2242	1.2242	1.2242
Ref. Ibid.								1.2103	1.2103	1.2103	1.2103
Sample was obtained from Semitronics Inc. Winchester, Mass. Spec. anal. : 0.0001 to 0.001N each of Mg and Si.								1.1886	1.1886	1.1886	1.1886
Pattern was made at 25°C.								1.1610	1.1610	1.1610	1.1610
Also known as tellurobismuth.								1.1404	1.1404	1.1404	1.1404
								1.1200	1.1200	1.1200	1.1200
								1.0963	1.0963	1.0963	1.0963
								1.0868	1.0868	1.0868	1.0868
								1.0744	1.0744	1.0744	1.0744
								1.0664	1.0664	1.0664	1.0664
								1.0464	1.0464	1.0464	1.0464
								1.0215	1.0215	1.0215	1.0215
								1.0015	1.0015	1.0015	1.0015
								0.9815	0.9815	0.9815	0.9815
								0.9615	0.9615	0.9615	0.9615
								0.9415	0.9415	0.9415	0.9415
								0.9215	0.9215	0.9215	0.9215
								0.9015	0.9015	0.9015	0.9015
								0.8815	0.8815	0.8815	0.8815
								0.8615	0.8615	0.8615	0.8615
								0.8415	0.8415	0.8415	0.8415
								0.8215	0.8215	0.8215	0.8215
								0.8015	0.8015	0.8015	0.8015
								0.7815	0.7815	0.7815	0.7815
								0.7615	0.7615	0.7615	0.7615
								0.7415	0.7415	0.7415	0.7415
								0.7215	0.7215	0.7215	0.7215
								0.7015	0.7015	0.7015	0.7015
								0.6815	0.6815	0.6815	0.6815
								0.6615	0.6615	0.6615	0.6615
								0.6415	0.6415	0.6415	0.6415
								0.6215	0.6215	0.6215	0.6215
								0.6015	0.6015	0.6015	0.6015
								0.5815	0.5815	0.5815	0.5815
								0.5615	0.5615	0.5615	0.5615
								0.5415	0.5415	0.5415	0.5415
								0.5215	0.5215	0.5215	0.5215
								0.5015	0.5015	0.5015	0.5015
								0.4815	0.4815	0.4815	0.4815
								0.4615	0.4615	0.4615	0.4615
								0.4415	0.4415	0.4415	0.4415
								0.4215	0.4215	0.4215	0.4215
								0.4015	0.4015	0.4015	0.4015
								0.3815	0.3815	0.3815	0.3815
								0.3615	0.3615	0.3615	0.3615
								0.3415	0.3415	0.3415	0.3415
								0.3215	0.3215	0.3215	0.3215
								0.3015	0.3015	0.3015	0.3015
								0.2815	0.2815	0.2815	0.2815
								0.2615	0.2615	0.2615	0.2615
								0.2415	0.2415	0.2415	0.2415
								0.2215	0.2215	0.2215	0.2215
								0.2015	0.2015	0.2015	0.2015
								0.1815	0.1815	0.1815	0.1815
								0.1615	0.1615	0.1615	0.1615
								0.1415	0.1415	0.1415	0.1415
								0.1215	0.1215	0.1215	0.1215
								0.1015	0.1015	0.1015	0.1015
								0.0815	0.0815	0.0815	0.0815
								0.0615	0.0615	0.0615	0.0615
								0.0415	0.0415	0.0415	0.0415
								0.0215	0.0215	0.0215	0.0215
								0.0015	0.0015	0.0015	0.0015

(5)

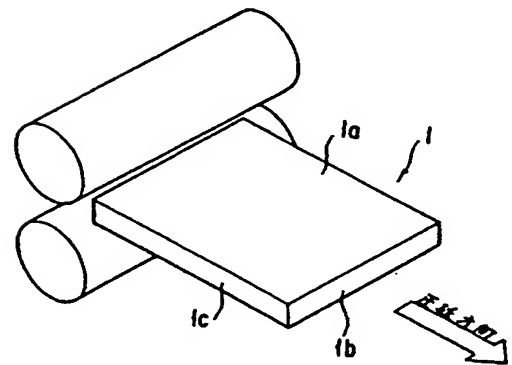
#### (発明の効果)

本発明によれば、高い性能指数を有する熱電材料を安価に量産できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

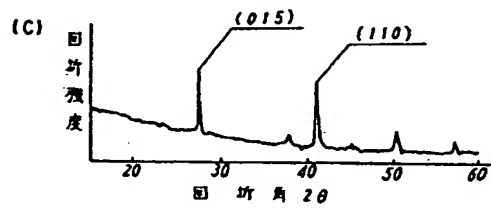
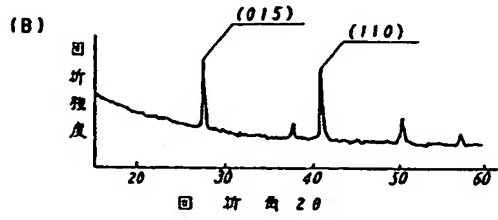
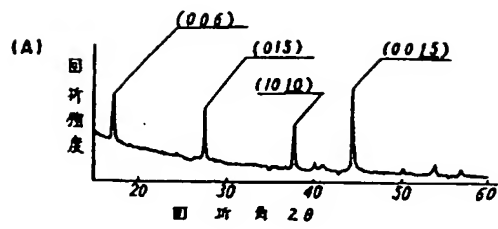
第1図、第3図は第1、第2実施例にて得られた成形体を示す斜視図、第2図(a)、(b)、(c)は第1の実施例にて得られた成形体の各面のX線回折線図、第4図(a)、(b)は第2の実施例にて得られた成形体の各面のX線回折線図、第5図は $Bi_2Te_3$ の単結晶の模式図、第6図はそのX線回折線図、第7図は従来の成形法により成形された成形体の斜視図、第8図(a)、(b)、(c)は従来の成形体の各面のX線回折線図、第9図、第10図、第11図、第12図、第13図は各成形体の結晶配向性を示す模式図である。

第 1 図

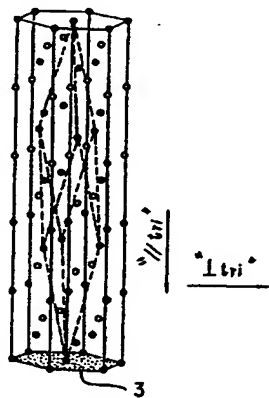


出願人 株式会社 小松製作所  
代理人 弁理士 米原正章  
弁理士 浜本忠

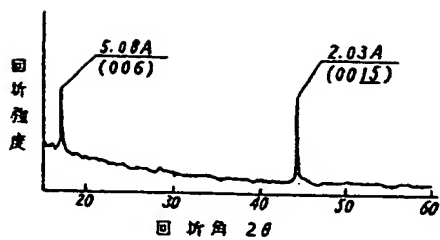
第 2 図



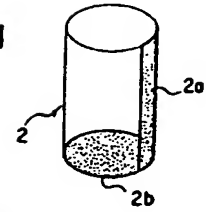
第 5 図



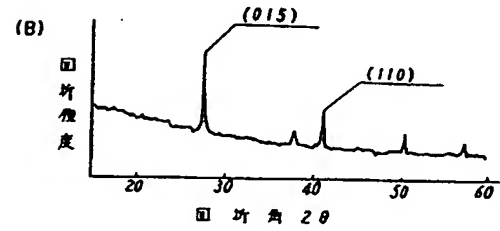
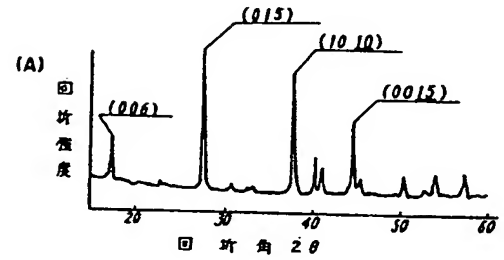
第 6 図



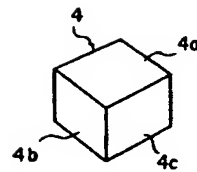
第 3 図



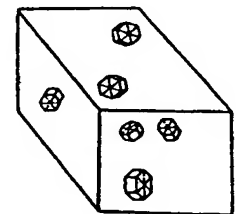
第 4 図



第 7 図



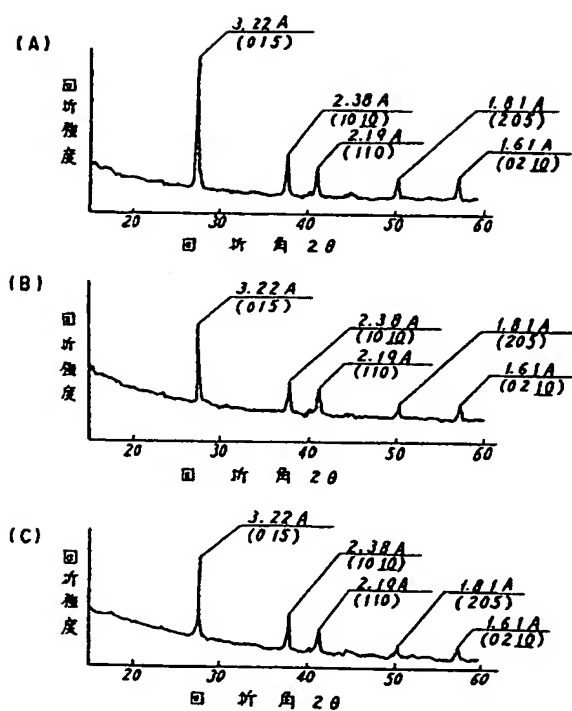
第 9 図



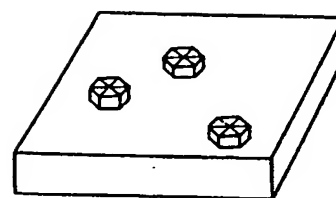
第 10 図



第 8 図



第 11 図



第 12 図

